



JP5053256

Biblio

Page 1

**espacenet**

## PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent Number: JP5053256

Publication date: 1993-03-05

Inventor(s): YOSHIDA TETSUO; others: 01

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Requested Patent:  JP5053256

Application Number: JP19910238880 19910827

Priority Number(s):

IPC Classification: G03C5/29; G03C5/305

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To prevent stain by residual color and silver by specifying the gelatin content, of a protective layer and carrying out development with a developing soln. contg. a specified compd.

**CONSTITUTION:** A photographic sensitive material with a photosensitive emulsion layer contg. silver halide particles and at least one protective layer contg.  $\leq 1.5\text{g/m}^2$  gelatin on the reflecting base is developed with a developing soln. contg. a 6-membered heterocyclic compd. represented by the formula (where each of R1 and R2 is H, alkyl, aryl, aralkyl, hydroxy, mercapto, carboxy, sulfo, phosphono, amino, nitro, cyano, halogen, alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl, carbamoyl, sulfamoyl or alkoxy and R1 and R2 may bond to each other to form a ring).

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-53256

(43)公開日 平成5年(1993)3月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> G 0 3 C 5/29 5/305	識別記号 501	府内整理番号 8910-2H 8910-2H	F I	技術表示箇所
---	-------------	------------------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数1(全30頁)

(21)出願番号 特願平3-238880

(22)出願日 平成3年(1991)8月27日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 吉田 哲夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 平野 光則

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

(57)【要約】

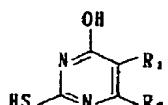
【目的】反射支持体を有する感材の残色・銀汚れを防止する。

【構成】表面保護層のゼラチンが1.5 g/m<sup>2</sup>以下であり、反射支持体を有するハロゲン化銀感材を一般式

(1)で示される化合物を含有する現像液で処理する。

一般式 (1)

【化1】



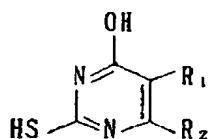
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> それぞれは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基又はアルコキシ基を表わす。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> が連結して環構造を形成しても良い。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反射支持体上にハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤層（およびゼラチンを含有する保護層）をそれぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀写真感光材料を処理する方法において、該保護層中のゼラチン含量が1.5g/m<sup>2</sup>以下であるハロゲン化銀写真感光材料を下記一般式（1）で示される6員環ヘテロ化合物を含有する現像液で現像処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

一般式（1）

## 【化1】



（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> それぞれは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基又はアルコキシ基を表わす。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> が連結して環構造を形成しても良い。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関し、更に詳しくは、残色が少なく、かつ銀汚れの少ないハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年印刷製版分野ではスキャナー方式が広く用いられている。スキャナー方式による画像形成方法を実用した記録装置は種々のものがあり、これらのスキャナー方式記録装置の記録用光源には、グローランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、LED、あるいはHe-Heレーザー、アルゴンレーザー、半導体レーザーなどがある。この分野の感光材料では、上記光源の発光波長に分光感度を合わせるために分光増感（色素の添加）が必須の技術となる。また、セーフライト安全性の確保やイラジエーション、ハレーション防止の目的で種々の染料を感光材料中に添加することもごく一般的に行なわれている。反射支持体は通常白地に画像を形成し、上記分光増感色素や染料の残色が透明支持体に比べ目立ちやすくなる。近年印刷業界では短納期化のため迅速処理が望まれており、残色は迅速処理によってますます深刻な問題となってきた。残色を軽減するためには感光材料のバインダー量（特に保護層）を少くすることにより達成されるが、この場合現像液への銀溶出量が増加し、自動現像機のローラー部に付着した銀スラッジが感光材料に転写する、いわゆる「銀汚れ」が悪化す

るという欠点を有していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の目的は第1に残色が少なく、かつ銀よごれの少ない反射支持体を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

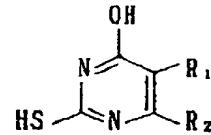
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、反射支持体上にハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤層（およびゼラチンを含有する保護層）を少なくとも一層有するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、該保護層中のゼラチン含量が1.5g/m<sup>2</sup>以下であるハロゲン化銀写真感光材料を下記一般式（1）で示される6員環ヘテロ化合物を含有する現像液で現像処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法により達成された。

## 一般式（1）

## 【0005】

## 【化2】



【0006】（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> それぞれは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基又はアルコキシ基を表わす。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> が連結して環構造を形成しても良い。）

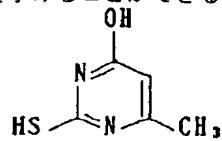
【0007】一般式（1）について詳細に説明する。式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基又はアルコキシ基を表わす。アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基には更に置換基を有してもよく、この置換基としてはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> で挙げた基を同様に挙げることができる。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> が連結して環構造を形成しても良い。

【0008】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> の好ましい例としてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> のどちらか一方が、炭素数1～10の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数6～12の置換基を有してもよいアリール基、炭素数7～12の置換基を有してもよいアラルキル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子を挙

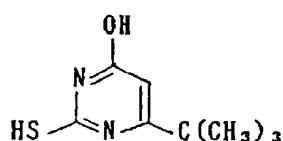
げることができる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> の炭素数の和が1~20が好ましい例として挙げることができる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> が連結して飽和の5~6員環を形成する場合も好ましい例として挙げることができる。

【0009】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> のさらに好ましい例としてR<sub>1</sub>としては水素原子、あるいはアミノ基（ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など）をヘテロ環（モルホリノ基、N-メチルピペラジニル基、ピロリジニル基など）を置換基として有するアルキル基を挙げることができ、R<sub>2</sub> としては炭素数1~10の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数6~12の置換基を有してもよいアリール基を挙げることができる。また、

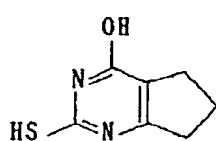
(I-1)



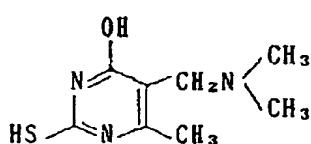
(I-3)



(I-5)



(I-7)



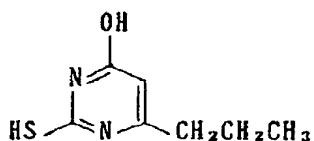
【0011】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> が連結して飽和の5~6員環を形成する場合もさらに好ましい例として挙げることができる。具体例に、R<sub>1</sub> としてジメチルアミノメチル基、モルホリノメチル基、N-メチルピペラジニルメチル基、ピロリジニルメチル基などを挙げることができる。R<sub>2</sub> としてメチル基、エチル基、フェニル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができる。一般式(I)で示される化合物の具体例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

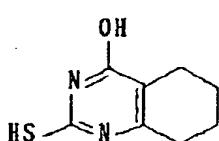
【0010】

【化3】

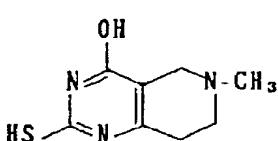
(I-2)



(I-4)



(I-6)

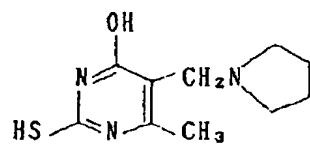


【化4】

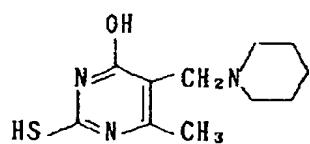
(4)

特開平5-53256

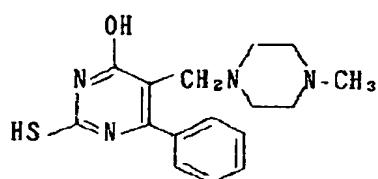
(I-8)



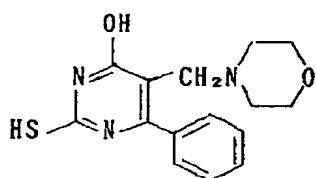
(I-9)



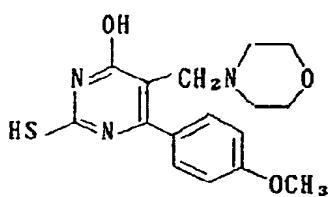
(I-10)



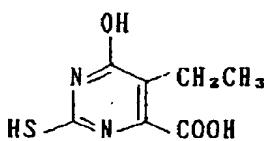
(I-11)



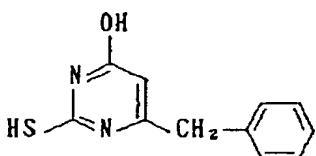
(I-12)



(I-13)



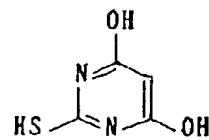
(I-14)



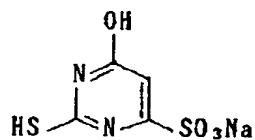
【0012】

【化5】

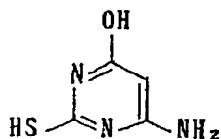
(I-15)



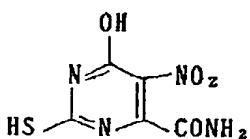
(I-16)



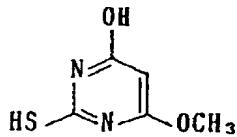
(I-17)



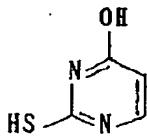
(I-18)



(I-19)



(I-20)



【0013】上記化合物の合成については、一般によく知られている方法で容易に合成することができる。以下に参考となる文献を記す。Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Volume 3, 40-50頁, 106-142頁, 179-191頁。The Jornal of American Chemistry Society, Volume 67, 2197-2200(1945)。

【0014】次に、本発明の感光材料について詳しく説明する。本発明に係わるハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀として、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀を含有する。この時沃化銀含有率は5モル%以下さらに好ましくは2モル%以下が良い。ハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体、八面体、不定型、板状いずれでも良いが立方体もしくは板状が好ましい。ハロゲン化銀粒子の平均粒径は0.01μm~1μmが好

ましいが、より好ましくは0.4μm以下であり、  
 $\{(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{平均粒径})\} \times 100$  で表わ  
 され変動係数が15%以下、より好ましくは10%以下  
 の粒子分布の狭いものが好ましい。ハロゲン化銀粒子は  
 内部と表層が均一な相から成っていても、異なる相から  
 なっていてもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P.  
 Glafkides著 Chimie et Physique Photo-graphique (Paul  
 Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press  
 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 Making and  
 Coating Photographic Emulsion (The Focal Press  
 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製する  
 ことができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法  
 等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩

を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）用いることもできる。

【0015】同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中の  $pA g$  を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド、ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。また、粒子サイズを均一にするためには、英國特許1,535,016号、特公昭48-36890、同52-16364号に記載されているように、硝酸銀やハロゲン化アルカリの添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法や、英國特許4,242,445号、特開昭55-158124号に記載されているように水溶液の濃度を変化させる方法を用いて、臨界飽和度を越えない範囲において早く成長させることができ。好ましい。

【0016】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤粒子には、硬調化もしくは高感化の目的で、遷移金属をドープしても良い。特に有用な金属としては、塩化ロジウム、ヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウムのごときロジウム塩、ヘキサクロロイリジウム(III)カリウムのごときイリジウム塩、特願平(研特87-1193)記載のシアソリガンドを有する鉄塩、レニウム塩、オスミウム塩、または、特開平2-20852号記載のニトロシルリガンドを有するレニウム塩、ルテニウム塩、オスミウム塩、イリジウム塩等が挙げられる。これらの遷移金属はハロゲン化銀粒子形成中に添加され、場合によって異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり  $10^{-5} \sim 10^{-8}$  モルが適当量である。

【0017】本発明に用いられる(ハロゲン化銀乳剤は化学増感されても良い。)化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。貴金属増感法のうち金増感法はその代表的なもので金化合物、主として金錯塩を用いる。金以外の貴金属、たとえば白金、パラジウム、イリジウム等の錯塩を含有しても差し支えない。硫黄増感剤としては、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、たとえばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。

還元増感剤としては第一すず塩、アミン類、ホルムアミンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができる。セレン増感剤としては、活性および不活性セレン化合物を用いることができる。化学増感剤の添加量は、ハロゲン化銀粒子のサイズ、形状や化学増感時の雰囲気によって最適な量を設定することができる。化学増感は化学増感剤を添加した時が開始時になり任意の方法で終了させることができる。たとえば温度を下げる方法、 $pA g$  を上げる方法、 $pH$  を下げる方法、安定剤を添加する方法などがある。

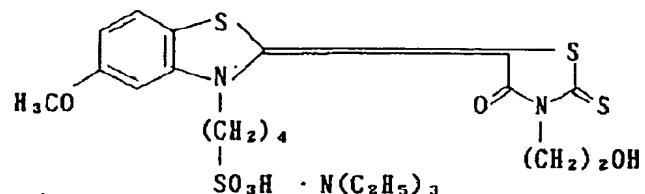
【0018】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤は、増感色素によって比較的長波長の青色光、緑色光、赤色光または赤外光に分光増感されてもよい。増感色素として、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えば RESEARCH DISCLOSURE Item 17643 IV-A 項(1978年12月p. 23)、同 Item 1831X 項(1979年8月 p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば  
 A) アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号、特開平2-48653号、米国特許2,161,331号、西独特許936,071号記載のシンブルメロシアニン類、B) ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-62425号、同54-18726号、同59-102229号に示された三核シアニン色素類、C) LED光源に対しては特開昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号、特開昭62-284343号に記載されたチアカルボシアニン類、D) 半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、特開昭60-80841号に記載されたトリカオルボシアニン類、特開昭59-192242号に記載された4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類などが有利に選択される。以下にこれらの増感色素の代表的化合物を示す。

【0019】

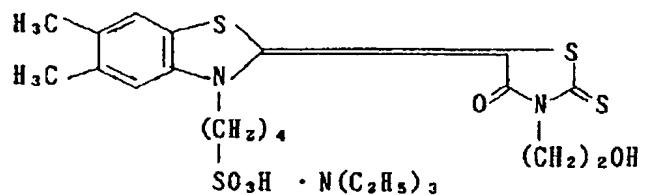
【化6】

## A) の具体的化合物例

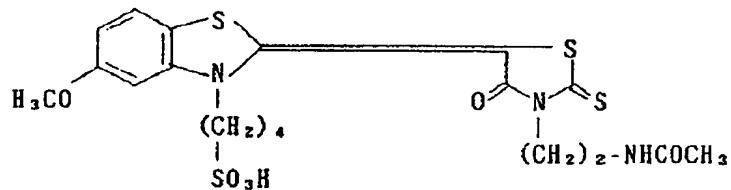
A - 1



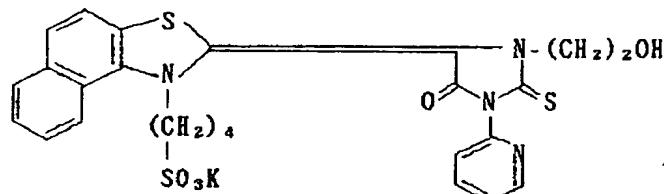
A - 2



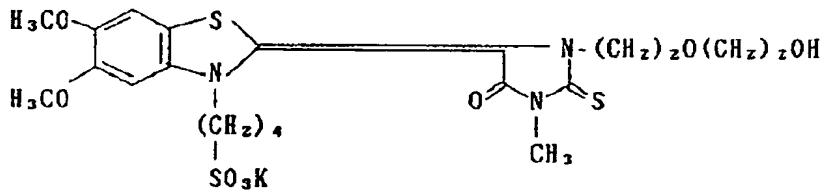
A - 3



A - 4



A - 5

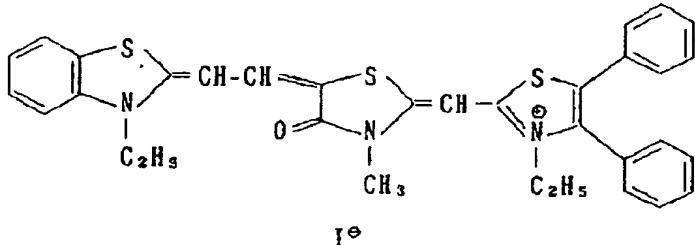


【0020】

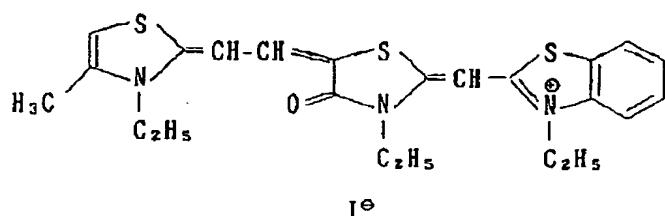
【化7】

## B) の具体的化合物

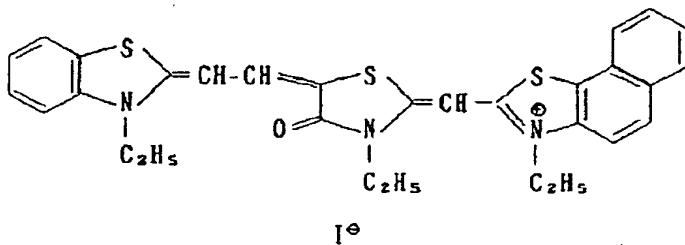
B - 1



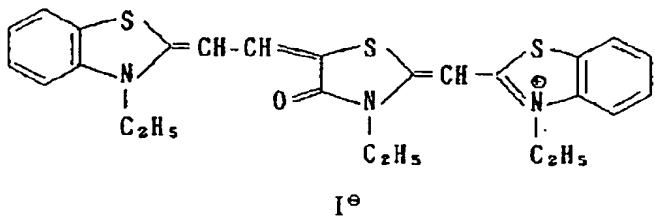
B - 2



B - 3



B - 4

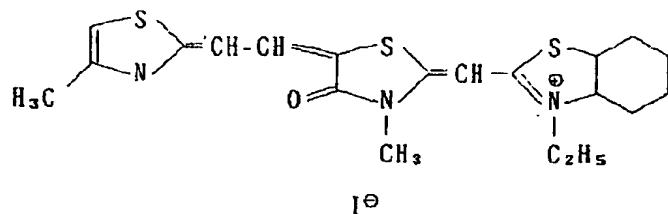


【0021】

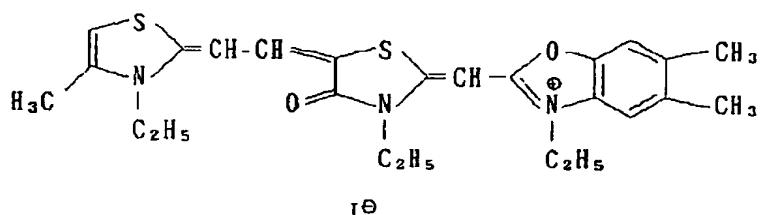
【化8】

## B) の具体的化合物例

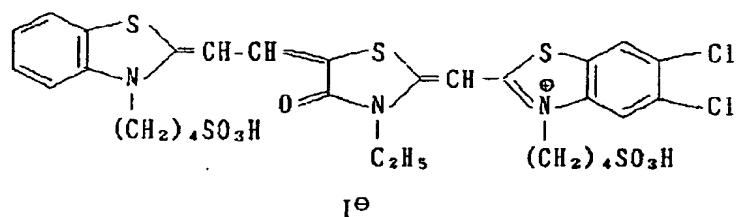
B - 5



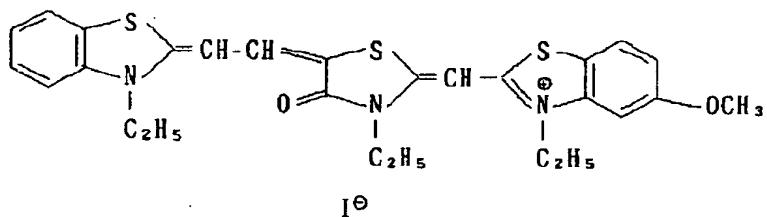
B - 6



B - 7



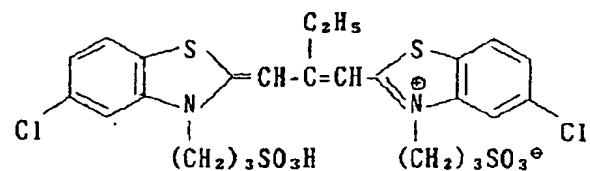
B - 8



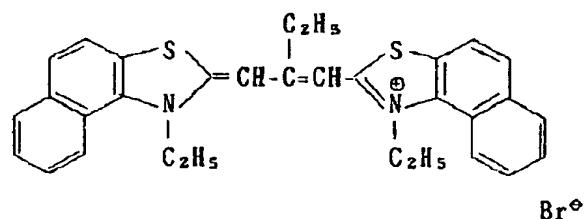
【0022】

【化9】

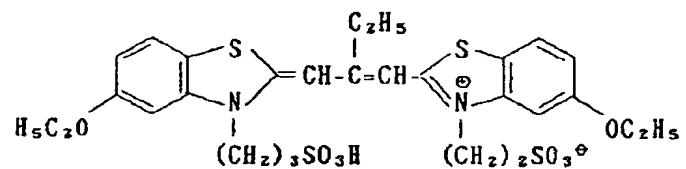
C - 1



C - 2



C - 3



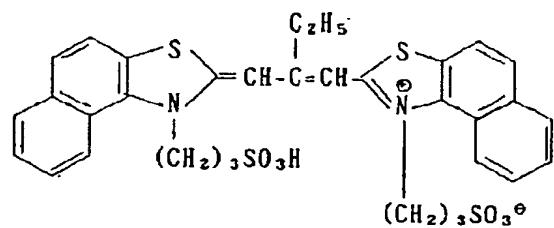
【0023】

【化10】

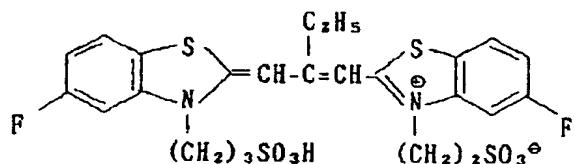
(11)

特開平5-53256

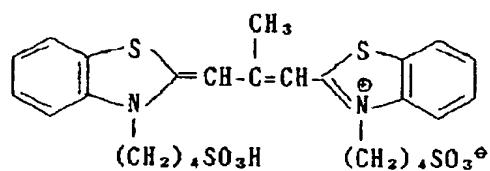
C-4



C-5



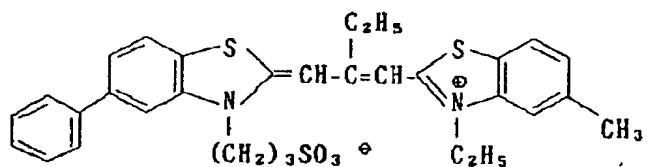
C-6



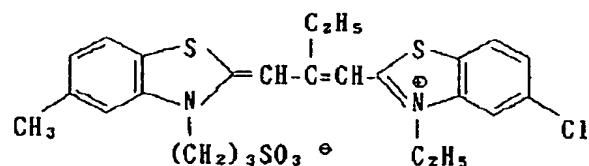
【0024】

C-7

【化11】



C-5

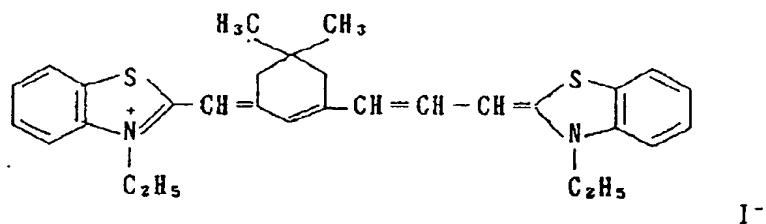


【0025】

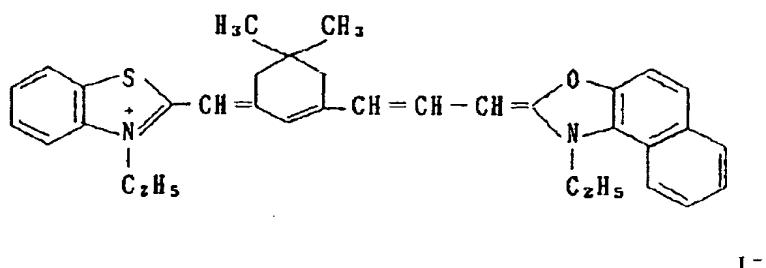
【化12】

## D) の具体的化合物

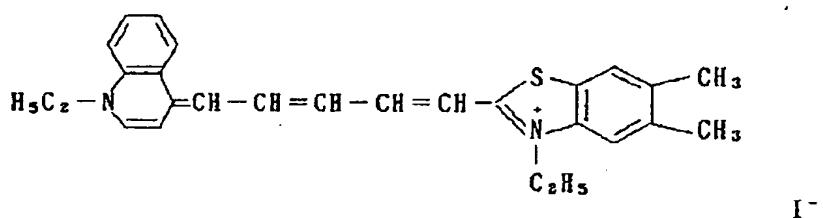
D - 1



D - 2



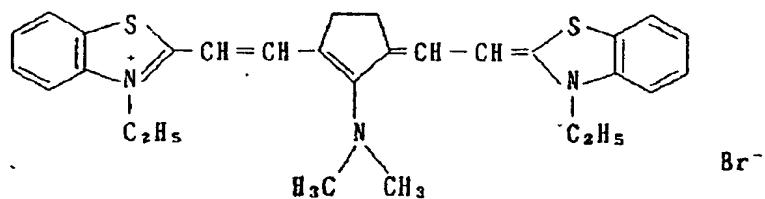
D - 3



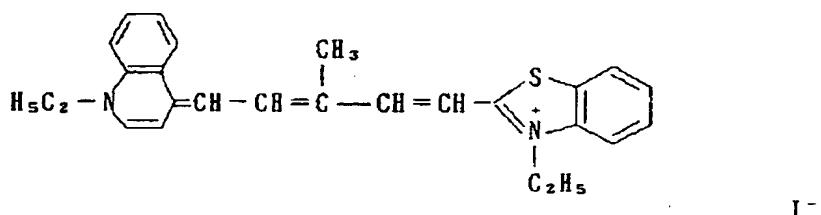
【0026】

【化13】

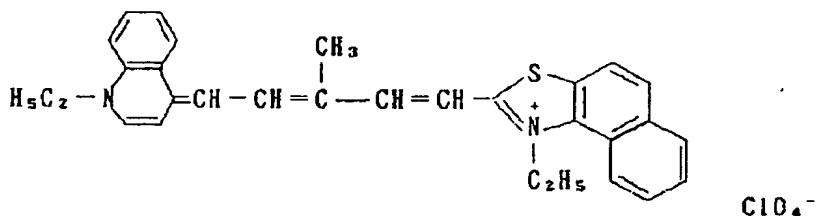
D-1



D-5



D-6



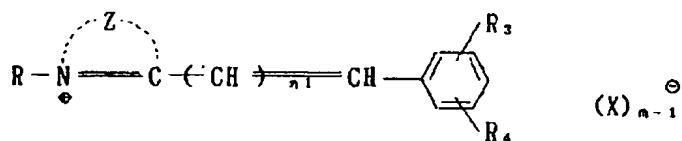
【0027】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclo

sure) 176巻17643 (1978年12月発光) 第23頁IVのJ項に記載されている本発明の感光材料には、親水性コロイド層にフィルター、イラジエーション防止、ハレーション防止その他種々の目的で染料を含有していても良い。特に好ましい水溶性染料は下記一般式 (III)～(IX) で表わされる。

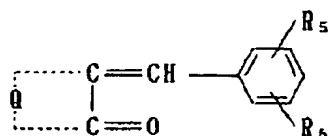
【0028】

【化14】

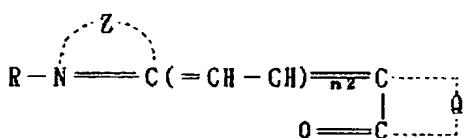
## 一般式 (III)



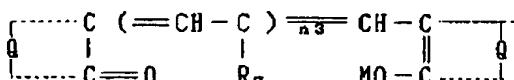
## 一般式 (IV)



## 一般式 (V)



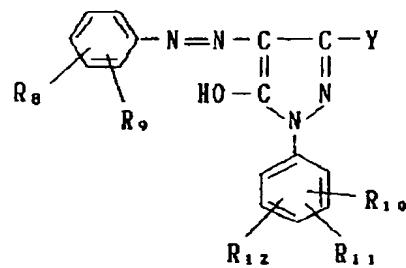
## 一般式 (VI)



【0029】式中Zはベンツチアゾール、ナフトチアゾールまたはベンツオキサゾール複素環核を形成するに必要な非金属原子群を表わす。Qはピラゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、または3-オキシチオナフテンを形成するに必要な原子群を表わす。Rは置換または未置換のアルキル基、R3、R4、R5及びR6は水素原子、アルコキシ基、(置換または未置換の)ジアルキルアミノ基、またはスルfonyl基、R7は水素原子またはハロゲン原子、Mは水素原子、ナトリウム原子またはカリウム原子、Xは陰イオン、m、n1、n2及びn3は0、1、または2を表わす。但し m が 1 のとき分子内塩を形成する。

【0030】

【化15】  
一般式 (VII)



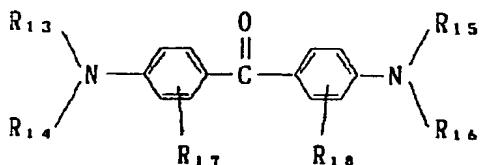
【0031】【式中Yはアルキル基、またはカルボキシ

ル基、R8、R9、R10、R11、R12は水素原子、塩素原子、置換または未置換の、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、カルボキシル基または  
一般式(VIII)

は、ヒドロキシル基、スルfonyl基を表わす。

【0032】

【化16】

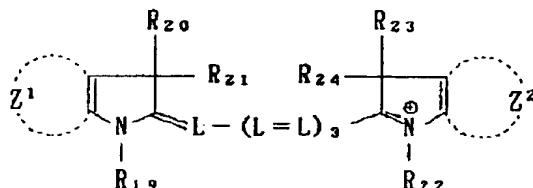


【0033】式中R13、R14、R15、R16はアルキル基、ヒドロキシアルキル基、シアノ基、アルキルシアノ基、アルコキシ基及びスルホアルキル基を表わす。R17及びR18はスルホン酸基、アルキルスルホン酸基を表わす。  
一般式(IX)

す。

【0034】

【化17】



(X)<sub>n-1</sub>

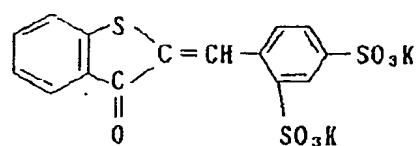
【0035】式中、R19、R20、R21、R22、R23及びR24は互いに同じでも異なっていてもよく、置換もしくは無置換のアルキル基を示し、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、それぞれ置換もしくは無置換のベンゾ縮合環又はナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を示す。ただし、R19、R20、R21、R22、R23、R24、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>のうち少なくとも1個は酸基を置換基として有する。Lは

置換もしくは無置換のメチル基を示し、Xはアニオンを示す。nは1又は2であり、染料が分子内塩を形成する時は1である。次に本発明に有用な化合物の具体例を示す。

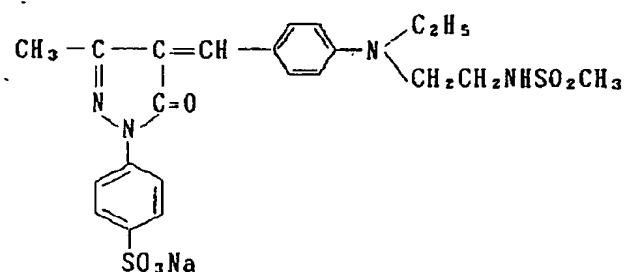
【0036】

【化18】

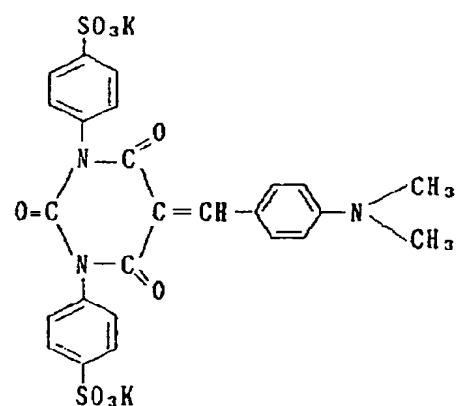
E - 1



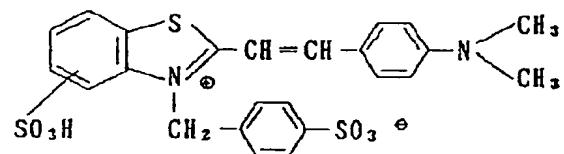
E - 2



E - 3



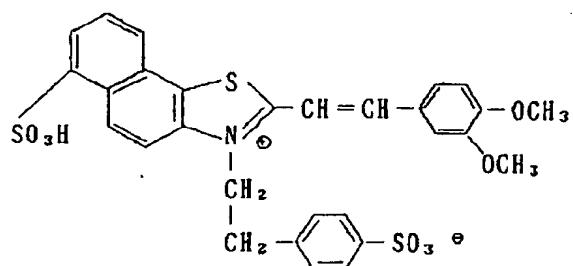
E - 4



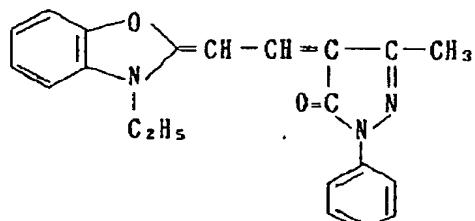
【0037】

【化19】

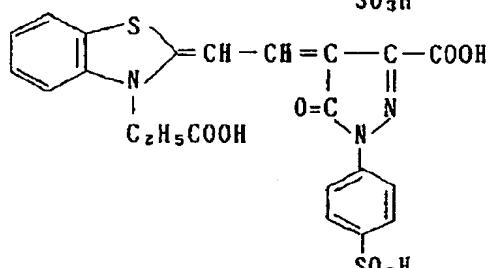
E - 5



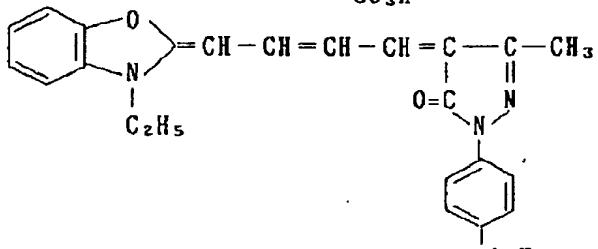
E - 6



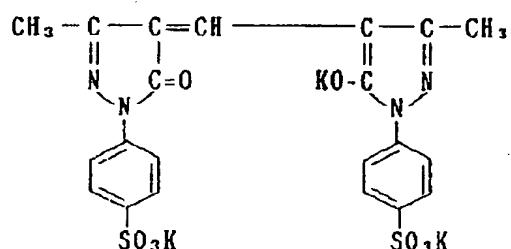
E - 7



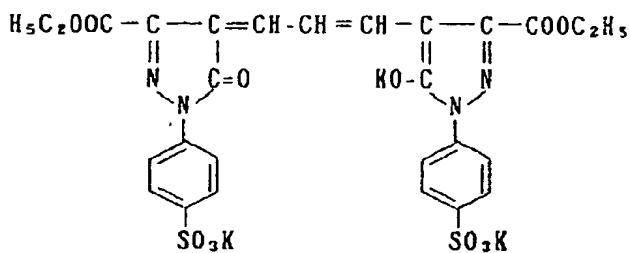
E - 8



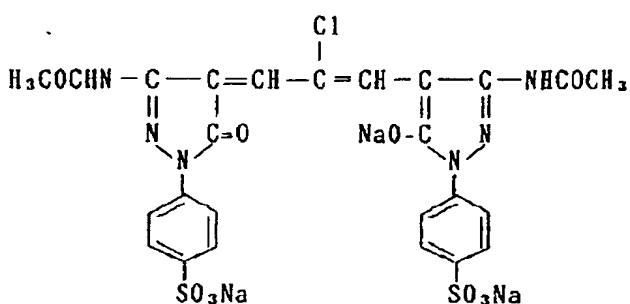
E - 9



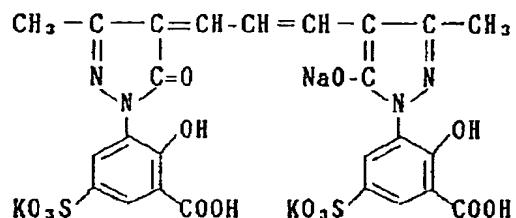
E - 1 0



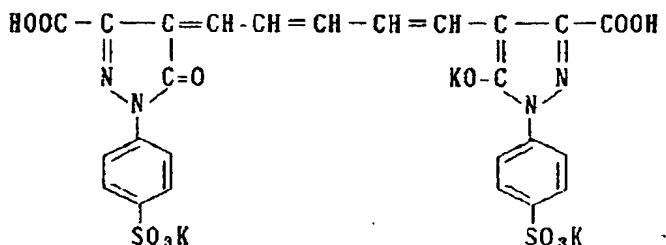
E - 1 1



E - 1 2



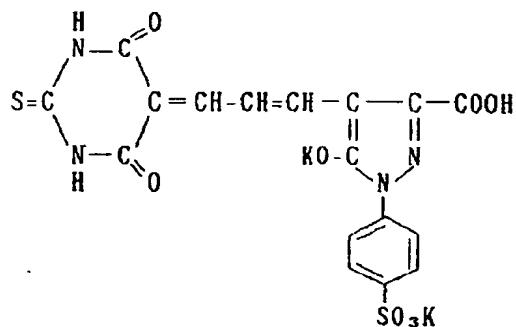
E - 1 3



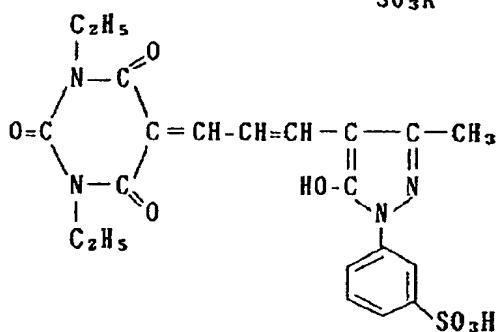
【0039】

【化21】

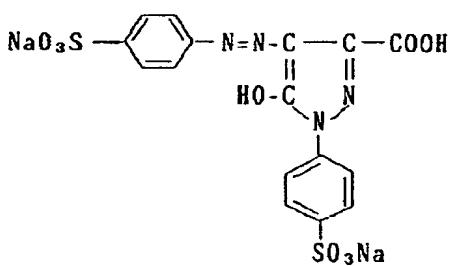
E-14



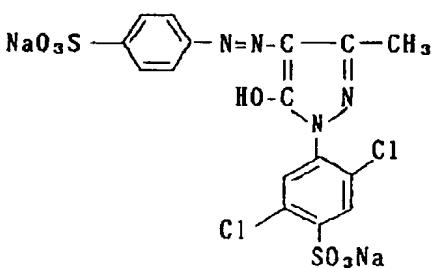
E-15



E-16



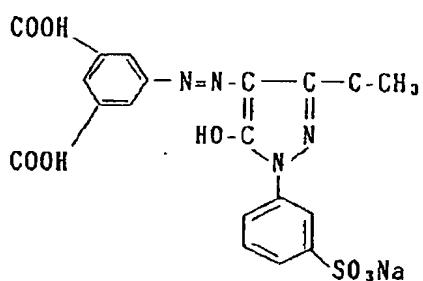
E-17



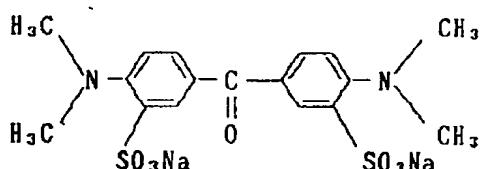
【0040】

【化22】

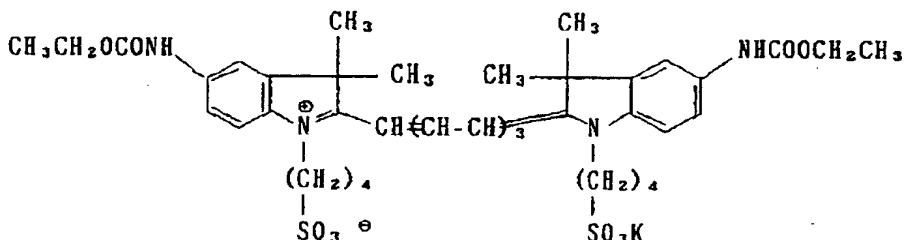
E - 1 8



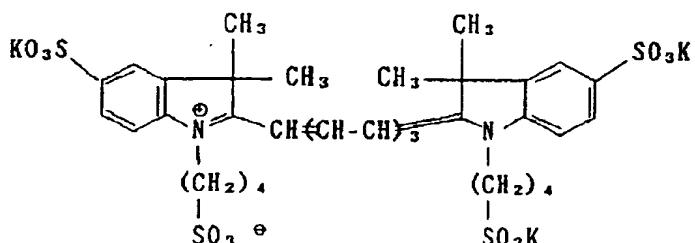
E - 1 9



E - 2 0



E - 2 1



【0041】本発明の感光材料には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカブトチアゾール類、メルカブトベンゾチアゾール類、メルカブトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾチアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、など；メルカブトピリミジン類；メルカブトトリアジン類；たとえばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物

物：アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1,3,3a,7）テトラザインデン類）、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルfonyl酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルfonyl酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。特にポリヒドロキシベンゼン化合物は、感度を損うことなく耐圧力を向上させる点で好ましい。

【0042】本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、

たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、インダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類アミノフェノール類等の現像主薬を含んでも良い。なかでも3-ピラゾリドン類(1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなど)が好ましく、通常5g/m<sup>2</sup>以下で用いられ、0.01~0.2g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0043】本発明の写真乳剤及び非感光性の親水性コロイドには無機または有機の硬膜剤を含有してよい。例えば活性ビニル化合物(1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホニル)メチルエーテル、N,N-メチレンビス-[β-(ビニルスルホニル)プロピオニアミド]など)、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど)、ムコハロゲン酸類(ムコクロル酸など)、N-カルバモイルピリジニウム塩類((1-モルホリ)カルボニル-3-ピリジニオ)メタンスルホナートなど)、ハロアミジニウム塩類(1-(1-クロロ-1-ピリジノメチレン)ピロリジニウム、2-ナフタレンスルホナートなど)を単独または組合せて用いることができる。なかでも、特開昭53-41220、同53-57257、同59-162546、同60-80846に記載の活性ビニル化合物および米国特許3,325,287号に記載の活性ハロゲン化合物が好ましい。本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止剤、すべり性改良、乳化分散、接着防止及び写真性改良(例えば、現像促進、硬調化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤:アルキルカルボン酸塩、アルキルスルフォン酸塩、アルキルベンゼンスルфон酸塩、アルキルナフタレンスルfon酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル

類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアミオン界面活性剤:アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤:アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

【0044】また、帯電防止のためには特開昭60-80849号などに記載された含フッ素系界面活性剤を用いることが好ましい。本発明の写真感光材料には写真乳剤層その他の親水性コロイド層に接着防止の目的でシリカ、酸化マグネシウム、ポリメチルメタクリレート等のマット剤を含むことができる。本発明で用いられる感光材料には寸度安定性の目的で水不溶または難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。たとえばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアクリル(メタ)アクリレート、グリシル(メタ)アクリレート、などの単独もしくは組合せ、またはこれらとアクリル酸、メタアクリル酸、などの組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0045】写真乳剤の縮合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質:ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の单一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤層には、アルキルアクリレートの如きポリマー-ラテックスを含有せしめることができる。

【0046】本発明に用いる支持体には水不透性の反射支持体が使用される。長時間の水洗を前提とするような例えばパライタ紙を使用した印画紙の場合は、本発明で問題としたような残色があつても、長時間亘る水洗処理によってその殆どが脱色されてしまうのでその効果を期待しにくい。水不透性反射支持体の代表的なものはポリオレフィンでラミネートされた紙支持体があり、とりわけ画像面側のラミネート層に白色顔料を含むものが最も一般的であるが、この他にも白色顔料を練り込んで

反射率を高めたフィルム支持体も使用できる。本発明の感光材料には、米国特許2933390号、特公昭48-30495号、特開昭55-135833号などに掲げられたようなスルファン化されたスチルベン系、クマリン系、チオフェン系蛍光増白剤や、特開昭60-136737号に記載された水不溶性蛍光増白剤の乳化分散物、ラテックス分散物などを含有することが好ましい。

【0047】本発明に使用する現像液に用いる現像主薬には特別な制限はないが、良好な網点品質を得やすい点で、ジヒドロキシベンゼン類を含むことが好ましく、ジヒドロキシベンゼン類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類の組合せまたはジヒドロキシベンゼン類とp-アミノフェノール類の組合せを用いる場合もある。本発明に用いるジヒドロキシベンゼン現像主薬としてはハイドロキノン、クロロハイドロキノン、ブロムハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,3-ジクロロハイドロキノン、2,5-ジクロロハイドロキノン、2,3-ジブロムハイドロキノン、2,5-ジメチルハイドロキノンなどがあるが特にハイドロキノンが好ましい。本発明に用いる1-フェニル-3-ピラゾリドン又はその誘導体の現像主薬としては1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-p-アミノフェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-アミノフェノール-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどがある。本発明に用いるp-アミノフェノール系現像主薬としてはN-メチル-p-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェニル、p-ベンジルアミノフェノール等があるが、なかでもN-メチル-p-アミノフェノールが好ましい。

【0048】現像主薬は通常0.05モル/リットル～0.8モル/リットルの量で用いられるのが好ましい。またジヒドロキシベンゼン類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はp-アミノフェノール類との組合せを用いる場合には前者を0.05モル/リットル～0.5モル/リットル、後者を0.06モル/リットル以下の量で用いるのが好ましい。本発明に用いる亜硫酸塩の保恒剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがある。亜硫酸塩は0.3モル/リットル以上、特に0.4モル/リットル以上が好ましい。また上限は2.5モル/リットルまで、特に1.2までと

するのが好ましい。

【0049】pHの設定のために用いるアルカリ剤には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムの如きpH調節剤や緩衝剤を含む。上記成分以外に用いられる添加剤としてはホウ酸、ホウ砂などの化合物、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如き現像抑制剤：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ヘキシレングリコール、エタノール、メタノールの如き有機溶剤：1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム塩等のメルカプト系化合物、5-ニトロインダゾール等のインダゾール系化合物、5-メチルベンツトリアゾール等のベンツトリアゾール系化合物などのカブリ防止剤を含んでもよく、更に必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤、などを含んでもよい。特に特開昭56-106244号に記載のアミノ化合物、特公昭48-35493号に記載のイミダゾール化合物が現像促進あるいは感度上昇という点で好ましい。本発明に用いられる現像液には、銀汚れ防止剤として特開昭56-24347号に記載の化合物、現像ムラ防止剤として（特開昭62-212, 651号）に記載の化合物（を併用することが好ましい。）、溶解助剤として特開昭61-267759号に記載の化合物を用いることができる。

【0050】定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどであり、定着速度の点からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。定着剤の使用量は適宜変えることができ、一般には約0.1～約5モル/リットルである。定着液中で主として硬膜剤として使用する水溶性アルミニウム塩は一般に酸性硬膜定着液の硬膜剤として知られている化合物であり、例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明ばんなどがある。前述の二塩基酸として、酒石酸あるいはその誘導体、クエン酸あるいはその誘導体が単独で、あるいは二種以上を併用することができる。これらの化合物は定着液1リットルにつき、0.005モル以上含むものが有効で、特に0.01モル/リットル～0.03モル/リットルが特に有効である。具体的には、酒石酸、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウムナトリウム、酒石酸アンモニウム、酒石酸アンモニウムカリウム、などがある。本発明において有効なクエン酸あるいはその誘導体の例としてクエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、などがある。

【0051】定着液にはさらに所望により保恒剤（例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩）、pH緩衝剤（例えば、酢酸、硼酸）、pH調整剤（例えば、アンモニア、硫酸）、画像保存良化剤（例えば沃化カリ）、キレート剤

を含むことができる。ここでpH緩衝剤は、現像液のpHが高いので10~40g/リットル、より好ましくは18~25g/リットル程度用いる。定着液にはさらに所望により保恒剤（例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩）、pH緩衝剤（例えば、酢酸、硼酸）、pH調整剤（例えば、アンモニア、硫酸）、画像保存良化剤（例えば沃化カリ）、キレート剤を含むことができる。ここでpH緩衝剤は、現像液のpHが高いので10~40g/リットル、より好ましくは18~25g/リットル程度用いる。

【0052】本発明の感光材料は全処理時間が20秒~60秒である自動現像機による迅速処理に（おいて特に）すぐれた性能を示す。本発明の迅速現像処理において、現像、定着の温度および時間は約25°C~50°Cで各々25秒以下であるが、好ましくは30°C~40°Cで6秒~15秒である。本発明においては感光材料は現像、定着された後水洗または安定化処理に施される。ここで、水洗工程は、2~3段の向流水洗方式を用いることによって節水処理することができる。また少量の水洗水で水洗するときにはスクイズローラー洗浄槽を設けることが好ましい。更に、水洗浴または安定浴からオーバーフロー液の一部または全部は特開昭60-235133号に記載されているように定着液に利用することもできる。こうすることによって廃液量も減少しより好ましい。また、水洗水には、カビ防止剤（例えば堀口著「防菌防ぼいの化学」、特開昭62-115154号公報に記載の化合物）、水洗促進剤（亜硫酸塩など）、キレート剤などを含有していてもよい。上記の方法による水洗または安定浴の温度及び時間は0°C~50°Cで5秒~3

0秒であるが、15°C~40°Cで5秒~20秒が好ましい。本発明では現像、定着、水洗された感光材料はスクイズローラーを経て乾燥される。乾燥は40°C~80°Cで5秒~30秒で行われる。本発明における全処理時間とは自動現像機の挿入口にフィルムの先端を挿入してから、現像槽、渡り部分、定着槽、渡り部分、水洗槽、渡り部分、乾燥部分を通過して、フィルムの先端が乾燥出口からでてくるまでの全時間である。

#### 【0053】

#### 【実施例】

##### 実施例-1

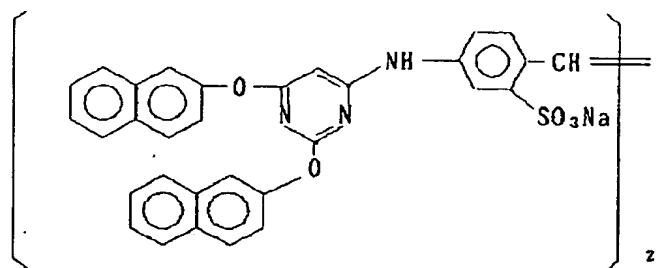
【試料作製】ヘキサクロロロジウム(III)およびヘキサクロロイリジウム(III)をそれぞれ銀(1モル)に対して $5 \times 10^{-8}$ モルと $5 \times 10^{-7}$ モル含有した、沃度含有率1.5モル%の0.4μm単分散立方体沃臭化銀粒子を金-イオウ-セレン増感して乳剤を調製した。（変動係数10%）

この乳剤に銀1モル当り、前記増感色素B-6を40mg、強色増感剤として化合物[a]を100mg、前記染料E-11を1g、カブリ防止剤として[b]および[c]をそれぞれ350mgと100mg、平均10mμのコロイダルシリカ25g、さらに特公平3-27097号記載の蛍光増白剤乳化物を400g、硬膜剤として[d]を8g加え、厚さ110μmのポリエチレンラミネート紙支持体に銀量1.3gゼラチン量1gになるように塗布した。

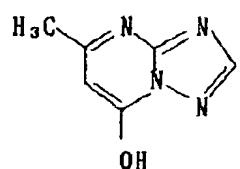
#### 【0054】

#### 【化23】

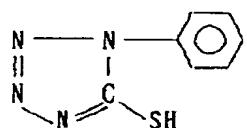
〔a〕



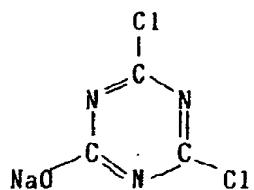
〔b〕



〔c〕



〔d〕



【0055】乳剤の上層に表-1の組成の保護層を同時  
塗布して試料1~4を得た。

【0056】  
【表1】

表-1

保護層	m <sup>2</sup> 当たりの 添加量
ゼラチン	表-1の量
平均粒径3.5 μmのポリメチルメタアクリレート	30mg
ハイドロキノン	150mg
1-フェニル-3ピラゾリドン	25mg
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$   C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	7mg
ポリエチルアクリレート	300mg
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$   CH <sub>3</sub>	

【0057】〔評価〕富士写真フィルム社製FG-71  
ONHを用いて、下記条件で現像処理した。

現 像	38°C	14 秒
定 着	37°C	9.7秒
水 洗	26°C	9 秒
スライズ		2.4秒
乾 燥	55°C	8.3秒
合 計		43.4秒

銀汚れの評価は、ハーフ露光した試料を1日に30m<sup>2</sup>ラ

ンニングし、銀汚れのつきはじめるm<sup>2</sup>数で表-4に示した。このランニングは2週間続けた。また、残色の評価は目視で5点評価であわせて表-4に示した。この時現像液は表-2に示すイ、ロの2種類を用いた。また定着液は表-3に示すものを用いた。表-4より、本発明の態様であるNo.3, 4は残色・銀汚れとも満足できるものであることが理解される。

【0058】

【表2】

表-2

	Ⓐ	Ⓑ
1. 2-ジヒドロキシベンゼン-3, 5-ジスル フォン酸ソーダ	0.5 g	"
ジエチレントリアミン-五酢酸	2.0 g	"
炭酸ナトリウム	5.0 g	"
ホウ酸	10.0 g	"
亜硫酸カリウム	85.0 g	"
臭化ナトリウム	6.0 g	"
ジエチレングリコール	40.0 g	"
5-メチルベンゾトリアゾール	0.2 g	"
ハイドロキノン	30.0 g	"
4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニ ル-3-ピラゾリドン	1.6 g	"
2, 3, 5, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2-チ オキソ-4-(1H)-キナゾリノン	0.05 g	—
2-メルカブトベンツイミダゾール-5-スルホ ン酸ナトリウム	0.3 g	"
水酸化カリウムを加え、水を加えて1リットルとし pHを10, 7に合わせる。	1リットル	"

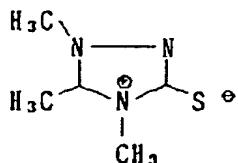
【0059】

【表3】

表-3

チオ硫酸ナトリウム(無水)	150 g
化合物-1	0.1モル
重亜硫酸ナトリウム	30 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム・ 二水塩	25 g
水酸化ナトリウムを加え、水を加えて1リットルとし pHを6.0に 調整する。	

化合物-1



【0060】

【表4】  
表-4

No.	保護層中の ゼラチン (g/m <sup>2</sup> )	現像液	残色評価	銀汚れの出 るm <sup>2</sup> 数	
1	2.2	Ⓐ	1	発生せず	
2	1.8	Ⓑ	3	〃	
3	1.5	Ⓐ	4	〃	(本発明)
4	0.7	Ⓐ	5	〃	(本発明)
5	2.2	Ⓑ	2	250	
6	1.8	Ⓑ	3	150	
7	1.5	Ⓑ	4	75	
8	0.7	Ⓑ	5	50	

【0061】実施例-2

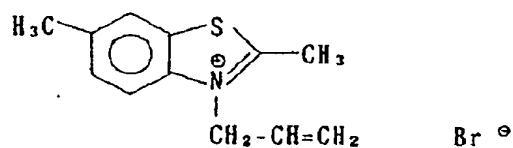
【試料作製】ヘキサクロロロジウム(III)、ヘキサクロロイリジウム(III)、およびヘキサシアノ鉄(II)をそれぞれ銀1モルに対して $1 \times 10^{-7}$ モル、 $7 \times 10^{-7}$ モル、 $2 \times 10^{-5}$ モル含有した臭化銀含有率20モル%の $0.2 \mu\text{m}$ 単分散立方体塩臭化銀粒子を金-イオウセレン増感して乳剤を調製した。この乳剤に銀1モル当

り、前記増感色素D-3を50mg、強色増感剤として〔e〕〔f〕〔a〕を各々、150mg、500mg、500mg、ハイドロキノン1.2g、ポリエチルアクリレート25g、硬膜剤として〔g〕を7g加えて銀1.2g、ゼラチン1.2gになるように塗布した。

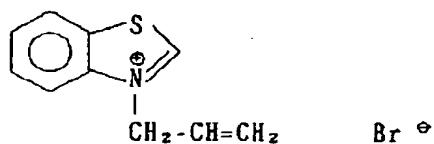
【0062】

【化24】

〔e〕



〔f〕 220



〔g〕 H603

【0063】この乳剤層の下側に表-5の組成のu層および表-6の組成の保護層を同時塗布して、試料No.を得た。表-7に示す。

【0064】

【表5】

表-5

u層	m <sup>2</sup> 当りの塗布量
ゼラチン	0.8 g
	100 mg
前記染料	30 mg
	30 mg
ハイドロキノン	30 g

【0065】

【表6】  
表-6

保護層	m <sup>2</sup> 当りの添加量
ゼラチン	
平均粒径 2.5 μm のポリメチルメタアクリレート	35 mg
C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> CONCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na   CH <sub>3</sub>	100 mg
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOK   C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2 mg
1,5-ジヒドロキシ-2-ベンスアルドキシム	10 mg
ポリエチルアクリレート	300 mg

【0066】実施例1と全く同様の評価をした結果を表

-7に示す。

【0067】

【表7】  
表-7

No.	保護層中の ゼラチン (g/m <sup>2</sup> )	現像液	残色評価	銀汚れの出 るm <sup>2</sup> 数	
1	2.2	Ⓐ	1	発生せず	
2	1.8	Ⓑ	3	"	
3	1.5	Ⓐ	4	"	(本発明)
4	0.7	Ⓐ	5	"	(本発明)
1	2.2	Ⓑ	1	150	
2	1.8	Ⓑ	2	100	
3	1.5	Ⓑ	4	50	
4	0.7	Ⓑ	5	30	

## 【0068】実施例-3

実施例-1において、増感色素B-6、強色増感剤  
〔a〕、染料E-11の代わりに、前記増感色素C-  
4、C-5をそれぞれ20mgずつ、前記染料E-2を1

0g加えた以外は全く同様にしてサンプルを作製し、同様の評価を行なった結果、実施例-1と同様に本発明の優位性が認められた。